

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-284035

(43)Date of publication of application : 21.11.1990

(51)Int.Cl.

G01M 3/02
G01N 15/08

(21)Application number : 01-106744

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 25.04.1989

(72)Inventor : YAGI TOSHIYUKI
KUSANO MICHIO
ONO HITOSHI**(54) LEAK TEST METHOD FOR HYDROPHOBIC HOLLOW YARN TYPE POROUS MEMBRANE****(57)Abstract:**

PURPOSE: To pack a liquid for leak test into the fine pores of the hollow yarn membrane so that an exact leak test can be carried out by using the liquid prepd. by dissolving a high boiling point solvent which can be used for a treatment for hydrophilicity impartation at 0.1 to 1.0wt.% into the liquid for leak test.

CONSTITUTION: The liquid prepd. by dissolving 0.1 to 1.0wt.% high boiling point solvent which can be used for the treatment for hydrophilicity impartation into the liquid for leak test is used for the hydrophobic hollow type porous membrane having $\geq 0.01\mu\text{m}$ average pore size of the membrane. The liquid for leak test contg. the amphoteric solvent for the treatment for hydrophilicity impartation is packed into a hollow yarn membrane module container and is sufficiently impregnated into the hollow yarn membrane. A pressure below a bubble point is then applied to the opening end of the hollow yarn of the module by gas. The leak test of the membrane is executed in this way and after the test, the liquid for leak test is removed from the module and the membrane is dried by a ventilation drying, etc., or is rested as it is. The treating agent for hydrophilicity impartation remains uniformly on the membrane surface at this time so that the membrane maintains the state subjected to the treatment for hydrophilicity impartation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁(JP) ⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報(A) 平2-284035

⑰ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑱ 公開 平成2年(1990)11月21日
 G 01 M 3/02 6960-2C
 G 01 N 15/08 C 7005-2C

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑲ 発明の名称 疎水性中空糸型多孔質膜のリークテスト法
 ⑳ 特 願 平1-106744
 ㉑ 出 願 平1(1989)4月25日
 ㉒ 発 明 者 八 木 敏 幸 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合
 研究所内
 ㉓ 発 明 者 草 野 道 夫 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合
 研究所内
 ㉔ 発 明 者 大 野 仁 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合
 研究所内
 ㉕ 出 願 人 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区宮島浜2丁目2番8号

明 細 書

1. 発明の名称

疎水性中空糸型多孔質膜リークテスト法

2. 特許請求の範囲

膜の平均細孔径が0.01μm以上である疎水性の中空糸型多孔質膜において、膜細孔部に、膜材に濡れ性をもつリークテスト用液体を充填し、中空糸膜内部あるいは外部より圧力をかけて、膜の欠陥、ピンホール、微隙を漏らべるリークテスト法において、該リークテスト用液体に親水化処理を用いることのできる高沸点溶媒を用い、1~10wt%増解した液体を用いることを特徴とする疎水性の中空糸型多孔質膜の親水化処理を兼ねたリークテスト法。

3. 発明の詳しい説明

(産業上の利用分野)

本発明は、疎水性の中空糸型多孔質膜の親水化処理とリークテストを同時に行ない得る簡便な方法に関するものである。

(従来の技術)

中空糸型多孔質膜は、比較的コンパクトなモジュールで大きな膜面積を得ることができ、水の浄化用膜(灰田川のバイオロジックフリー給水、電子材料製造用超純水等の製造用膜)、結晶分離膜、バイオリアクター(発酵における生産物の分離、生体触媒の循環利用もしくは固定化用剤)など広い分野への応用が注目されている。これら用途のほとんどは、水を溶媒として用いる水溶液系であり、膜が疎水性で親水化されていない場合には、細孔が濡れず、水の透過速度が非常に低くなり膜性能がでない。しかしながら、親水性の膜素材は、膜強度、耐久性、微生物による分解など、様々な問題点を有し、広く一般的な用途には使用が難しい。従って、疎水性膜の親水化は重要な課題であり、種々の方法が考案されている。

疎水性膜の親水化手段としては、界面活性剤や低表面張力で水と親和性のある溶媒を疎水性膜と接触させ、水の表面張力を下げた状態で膜細孔内に水を充填し、膜の濡れ性を付与する方法、疎水

特開平2-284035 (2)

性の膜素材に親水性基を反応により結合させ、膜を親水化する方法また、疎水性膜素材を分解して親水性基を作り、親水化する方法などが考案されている。しかし、界面活性剤もしくは低表面張力の溶媒を用いる第一の方法以外、複雑な工程を含みコスト的に高くなること、特に医療用途の膜においては、安全性の面から未反応物や、反応生成物等の残留、溶出が大きな問題となる。従って、医学的に安全な界面活性剤、もしくは低表面張力の水溶性性溶媒による第一の方法が最も望ましい。

膜モジュールのリークテストは、膜を使用する上で不可欠なプロセスであり、膜使用時には必ず実施されるものである。しかしながらこのプロセスにおいて、膜の親水化剤（界面活性剤もしくは低表面張力の水溶性性溶媒）がリークテスト用の液体によって除去され、膜の親水性が失われてしまうことがある。すなわちリークテスト用液体が親水化剤と互和性を持つ場合には、リークテストを行う際に、膜に付着させておいた親水化処理剤が、リークテスト用液体に溶解混和し、この

膜と伴に除去されてしまう。また揮発性の親水化処理剤の場合もリークテスト後、リークテスト用液体を気化して除去する場合には、蒸散してその親水化能力を失ってしまうことになる。しかしながら膜モジュールのリークテストは医療用途の上で不可欠なプロセスであり、これをなくしてしまうことはできない。膜の欠陥やピンホール、破損等を検出するための手段としてのリークテストは、バブルポイント測定と同等の原理に基づいて測定される。すなわち、膜の細孔部に、リークテスト用液体を充填し、これが気体の圧力によって排除される圧力をバブルポイントと呼んでいるが、膜に欠陥、ピンホール、破損等が存在する場合には、このバブルポイント以下の圧力で、欠陥部より液体が排除され、圧力低下が発生し、これにより膜欠陥の有無が検出される。この時、リークテストに用いられる液体は、疎水性多孔質膜に濡れ性をもつ必要がある。すなわち、膜に存在するあらゆる細孔中に、このリークテスト用の液体が充填されなければ、液体による閉塞のない細

孔より、気体が抜け出し、圧力低下が発生するため、膜欠陥を検出することができない。またこれら液体は膜使用に際して問題とならないよう、蒸発水圧等により容易に除去され、特に医療用途の分野において、安全性に問題があらはならない。（発明が解決しようとする課題）

本発明は前記従来技術の問題点即ち、リークテスト中に溶解除去されることがなく、中空系膜の細孔部までリークテスト用液体が充填され正確なリークテストを可能にする方法の提供である。

（課題を解決するための手段）

前記課題点を解決するため鋭意検討の結果本発明に到達した。すなわち、本発明は膜の平均細孔径が 0.01μ 以上である疎水性中空系型多孔質膜において、膜細孔部に、膜素材に濡れ性をもつリークテスト用液体を充填し、中空系膜内部あるいは外部より圧力をかけて、膜の欠陥、ピンホール、破損を調べるリークテスト法において、該リークテスト用液体に親水化処理に用いることのできる高沸点溶媒を $0.1\sim 1.0$ wt%溶解し

た液体を用いることを特徴とする疎水性中空系型多孔質膜の親水化処理を著わたりークテスト法である。

リークテスト用液体としては、エチルアルコールやグリセリンのようなアルコール類、ハロゲン化炭化水素類、ケント類等があるが、膜を溶解するようなものは用いることができないため、膜素材に合わせて選択する必要がある。

また、膜の細孔保持剤として、不揮発性の親水化処理剤を比較的多量に膜に含浸させる方法が従来一般的な親水化膜であった。しかし本発明者が検討した結果において、精密濾過膜の細孔径範囲（ $0.01\sim 0.1\mu$ ）では、水の蒸発による表面張力の作用はほとんど受けず、不揮発性の親水化処理剤を細孔に充填しておく必要がなく、親水化処理剤は、使用前細孔径等の表面に極少量あればよいことが判明した。このことは、モジュール膜における孔保持剤が必要でなく、これにより、モジュールの浸透剤と孔保持剤の副反応がなく、モジュール化後の滲出物の発生が抑えられるとい

特開平2-284035(3)

ったメリットも有している。このようにして、膜の親水化処理とリークテストを一つのプロセスにおいて行なうことは、工程の削減のみならず、換気時の副反応物の抑制、親水化処理前の使用量を大幅に減らすことといった大きなメリットを有するものである。

(発明の具体的内容)

一般に、膜のリークテストは、膜をモジュールに組み立てた後、すなわち、使用可能な状態において実施される。しかし膜の親水化処理は製膜工程から膜使用の直前までのどの工程であっても問題はなく、使用時に親水化状態であればよく、リークテストの段階でも全く問題はない。本発明の方法は疎水性の中空糸型多孔質膜がモジュール化された後に実施される。モジュールの形態としては、筒状両端開口型、筒状片側開口型、V字型片側開口型などどのような形態であってもよい。この中空糸モジュール容器に親水化処理液を含有するリークテスト用液体を充填し、十分に中空糸膜に含浸させる。次にモジュールの中空糸開口

端に気体でバブルポイント以下の圧力を加える。このようにして膜のリークテストを行ない、テスト後モジュールより、リークテスト用液体を抜き取って、膜を通風乾燥等で乾燥もしくはそのまま放置する。この時、親水化処理剤が膜面に均一に残留し、親水化処理された状態となる。以下、具体的な事例により説明する。

(実施例)

疎水性中空糸型多孔質膜としてセルローストリアセテート製、平均孔径0.1 μ mの中空糸膜を用いて、筒状両端開口型モジュールをウレタン樹脂を接着剤として作製した。リークテスト用液体としてはエタノールを用い、親水化処理剤としてはグリセリンを使用した。

グリセリン重量%が1、5、10 μ l%の3種のエタノールグリセリン混合液を用いてリークテストを実施したのち通風乾燥後、水の透過速度および、排出物としてウレタンオリゴマー(Vo)量を調査した。比較例として、エタノールのみでリークテストを行なったもの(比較例1)、乾燥

理のもの(比較例2)。

また、あらかじめグリセリンを中空糸に付着させたのち、モジュールを作成した場合(比較例3)の3種類を比較例として同様の調査を行なった。

以下余白

特開平2-284035(4)

第 1 表

	水の透過速度	水ぬれ性	V _o 発生量	グリセリン付着量
実施例 1	1890 ml/d·hr·cm ²	良好	0	0.08 g/d
” 2	1900	”	0	1.1 wt/wt%
” 3	1950	”	0	2.5 wt/wt%
比較例 1	110	不良	0	0
” 2	90	不良	0	0
” 3	1930	良好	5.0 ml/d	40 g/d

注. グリセリン付着量は単位膜面積当りの数字

第1表のように、エタノールグリセリン混合液でリークテストを行なった3種のモジュールでは、水の透過速度、水ぬれ性に変わりがなく、また中空糸系にあらかじめグリセリンを付着させてモジュール化したものにおいても、同等の水透過性能、水ぬれ性を有している。しかし親水化処理剤を付着していないものでは水の透過速度、水ぬれ性とも劣っていた。

また、比較例3のグリセリン付着中空糸モジュールではウレタンオリゴマー(V_o)の発生が認められた。

(発明の効果)

本発明による親水化処理を兼ねた中空糸膜モジュールのリークテスト法は、親水化処理とリークテストを一度に行ない得る簡便な方法であり、検出時の副反応物の発生がなく、親水化処理剤の使用量を減らすといったメリットを有するものである。

特許出願人 東洋紡績株式会社

手続補正書(方式)

平成11年8月24日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成11年特許願第108744号

2. 発明の名称

疎水性中空糸型多孔質膜のリークテスト法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市北区堂島浜二丁目2番8号

(316) 東洋紡績株式会社

代表者 藤澤三郎

4. 補正命令の日付(発達日)

平成11年7月25日

5. 補正の対象

明細書の発明の名称の欄

6. 補正の内容

(ii) 明細書第1頁の発明の名称を別紙のように訂正する（発明の名称を訂正した明細書第1頁を提出、内容に変更なし）。

特開平2-284035 (5)

明 細 書

1. 発明の名称

疎水性中空糸型多孔質膜のリークテスト法

2. 特許請求の範囲

膜の平均細孔径が $0.01\mu\text{m}$ 以上である疎水性中空糸型多孔質膜において、膜細孔部に、膜素材に透れ性をもつリークテスト用液体を充填し、中空糸膜内部あるいは外部より圧力をかけて、膜の欠陥、ピンホール、破損を調らべるリークテスト法において、該リークテスト用液体に親水化処理に用いることのできる高沸点有機物を $0.1\sim 10\%$ 溶解した液体を用いることを特徴とする疎水性中空糸型多孔質膜の親水化処理を要したリークテスト法。

3. 発明の詳細な説明

（産業上の利用分野）

本発明は、疎水性中空糸型多孔質膜の親水化処理とリークテストを同時に行ない得る簡便な方法に関するものである。